

Title	人造石油及び代用液體燃料
Author(s)	喜多, 源
Citation	化学研究所講演集 (1934), 4: 36-42
Issue Date	1934-06
URL	http://hdl.handle.net/2433/73548
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

人造石油 及び 代用液體燃料

(特 別 講 演)

工學博士 喜 多 源 逸

私は當地に於て3回 本問題に關して講演した事があります。(燃料協會誌, 昭和4年, 8, 664; 工業化學雜誌, 昭和6年, 34, 714; 日本學術協會報告, 昭和6年, 7, 558) 今日 是 昨年私が 歐洲旅行中見聞致しました事を 御話致し, 次に私共の研究室で行つて居る研究成績を附加へ 最後に 國策に就て一言したいと思ひます。

現在考へられてゐる 液體燃料を得る方法を大別すると 次の通りであります。

1. 石炭 或は 褐炭の低温乾溜
2. 石炭 或は 褐炭の直接水素添加(ベルギン法)
3. 一酸化炭素 及び 水素の混合瓦斯を原料とする合成法(原料瓦斯は骸炭, 石炭 或は 骸炭爐瓦斯, 天然瓦斯より製造する)

{ メ タ ノ ー ル
シ ン ト ー ル
合成炭化水素

4. メタン から ベンゾール, アセチレンの直接製造
5. アセチレンの重合
6. 魚油 其他の分解
7. 頁 岩 の 乾 溜

更に代用燃料として 次のものが考へられます。

8. 酒 精
9. ベ ン ゾ ー ル
10. テ ト ラ リ ン
11. 膠 質 燃 料

之等の内で石炭, 骸炭爐瓦斯, 天然瓦斯を 原料とするものは埋藏量の多い點 或は

原料價格の安價な點に於て 最も 興味があります。

低 温 乾 溜

低温乾溜は 装置 及び 製品、半骸炭の處分に困難があつて 廣く行はるゝに至つてゐないが、獨逸では 地方によつて古くから 褐炭の低温乾溜が行はれて居り Kohlenveredelung A.-G. 及び Prof. Seidenschnur の方法が 大規模に實施されて居る。

私は Kohlenveredelung A.-G. 法を實行してゐる Schwelwerke Minna Anna A.-G. Werk Gölzau を見學したが 高 10 m, 徑 1.8 m, 1 日褐炭 120 噸 乾燥炭 70 噸を處理し得る 爐を 8 臺動かして居つた。粉炭 及び 半骸炭の一部は 微粉炭として 蒸氣罐に使用し 半骸炭は 此地方で家庭用に使用せられるさうで 甚だ有利である。

ベルギン法

ベルギン法は 周知の様に 100—200 氣壓, 420°C で石炭に 水素を作用させ 水素化と同時に 分解を起させて液化する方法で、大規模に試験せられ 連續作業の成績も良好であつたが 經濟的採算の見込が無いので 現在は中止せられて居る。

I. G. 會社では 尙ほ研究を續けて居るさうであるが、現在工業的に 實行されて居るのは ロイナ工場に於ける 重油からベンチンの製造である。1 日 300 噸, 年産約 10 萬噸のロイナベンチンを 自動車燃料として販賣して居る。

I. G. の方法では 此 變化を 2 段に行つて居る。第 1 段は 液相で適當な觸媒の 存在の下に 蒸氣張力の高い中油に 分解水素化する。此際に酸素、窒素 及び 硫黃の化合物は除かれる。第 2 段は 固有の分解水素化であつて 例へば 425°C, 200 氣壓で 分解水素化を行ふのである。

此等の反應は 出来るだけ低温で行ひ、瓦斯狀炭化水素の生成を制限し 又 觸媒作用に有害な 高級縮合物の生成を 防ぐ必要がある。温度が高くなると水素化の効果が少くなり、瓦斯狀炭化水素 及び 容易に重合する脱水素化 液狀炭化水素の生成が 促される。

觸媒としては 分解反應を促進すると同時に、分解されたものが重合する以前に 水

素化される性能のもので なければならぬ。觸媒の種類に依つて 反應の方向が決定されるから ベンチンの製造に適當なものである事、多少の硫黄が 存在して居ても差支ない事等が 觸媒の必要條件である。

I. G. の研究の結果 或る種金屬の 硫化物が 此 目的に適當なる事が發表された。小田良平氏の實驗によるも 硫化ニッケル、コバルトが 有效な事が確である。小田氏は 沃素も 亦 有利なるを認めた。現在 ロイナ工場で 如何なる觸媒を使用して居るかは 不明であるが、恐らく硫化物であると想像せられる。

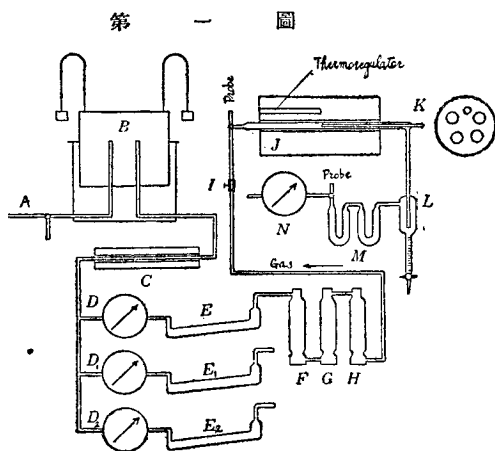
一酸化炭素 及び 水素の混合瓦斯を原料とする合成法

メタノールは 現在 工業的に大規模に 製造されて居るが 高價である。Fischer 氏は 以前鐵觸媒を使つて 高壓下で シントール合成を企てたが、今日では常壓で 石油炭化水素の合成に 全力を注いでゐる。

觸媒として以前は コバルトを主成分とするものを使用した。鐵も効果はあるが コバルトに及ばないのみならず、反應の形式が違つて コバルトの場合には 一酸化炭素中の酸素は 接觸反應後 水に變ずるが、鐵の場合には炭酸瓦斯に變ずる。従つてコバルトを用ふる時には 未變化瓦斯が 其儘利用出来るが 鐵を用ふる場合には 炭酸瓦斯を含み 利用するのに困難がある。コバルトに較べて 安價なニッケルを 觸媒とする研究

は 當初は不成績であつたが 遂に 強力なものを發見するに至つた。

我研究室でも 藤村、常岡 兩君の研究に依つて 強力なものを 製造し得るに至つた。實驗裝置は第 1 圖の様なもので、最近の成績は 第 1 表及び第 2 表に示した通りである。即ち ニッケル・マンガン觸媒に トリアを加へたものは 使用瓦斯 1m^3 に就き 137cc のベンチン



を、又アルミナを加へたものでは 130 cc/m^3 の成績を得、更に 酸性白土を用ひても同様な優秀な結果を得て居る。

尙 コバルトを使ふ時 同時に銅を添加してやると 還元温度を 低下する事が出来て有利であるが、ニッケルの場合には 銅と合金が出来て 不利である事が以前から知られて居る。Fischer (Brennstoff-Chemie, 1933, 14, 64.) はニッケルの $\frac{1}{16}\%$ 銅が 存在して居ても 接觸作用に有害である事を報告して居るが、我 研究室の成績に依ると、普通ニッケルに含まれて居る様な 少量の銅は 別に有害でない事が判つた。

觸媒は 現在の強さで 充分であると思はれる。此 反應は 200°C 附近で行はれるものであるが、發熱反應であるから 大規模の装置では 過熱を防ぐ注意が要る。若し温度が高くなると 高級の炭化水素を生じ 觸媒反應を害する。

原料瓦斯は 一酸化炭素と水素が 1:2 容のものが適當である。實際問題としては如何にして 之を 安價に得るかにある。天然瓦斯 或は 骸炭爐瓦斯を用ひ メタンを 水蒸氣と加熱分解すべきであらうが、果して 何程で製し得るかを研究せねばならぬ。

代 用 燃 料

酒精を揮發油に代用 或は 混用する事は 各國が考慮し 又 實行して居る。獨逸、佛蘭西に於ても 其 使用を奨勵して居る。獨逸では一昨年動力用酒精使用量は 5 萬噸に達して居る。然し 揮發油の 5% にしか達しない。佛蘭西では 最近 650,000 竈で 輸入揮發油の 2% 程度である。

我國では 臺灣で糖蜜から 約 3 萬石製造されて居る。臺灣産の糖蜜を全部酒精に利用するとして 約 20 萬石の酒精が製造出来るが、現在 揮發油内地消費高 約 366 萬石の 10% に達しない。

ベンゼールも 酒精同様 重要な代用燃料である。然し 獨逸の例を見ると 37 萬噸程度である。且つ 此は 諸種の化學製品の原料に供せられるから 揮發油代用としては 著しく制限される筈である。我國の生産高は 約 2 萬噸餘に過ぎない。

經 濟 的 考 察

最近の米國雜誌に依ると ガソリン 1 ガロン 2—3 セントと記載されて居る。即ち 1

第 1 表

實驗 番號	觸 媒 (Ni = 2 g, 硅藻土 = 2.5 g)	爐 溫 度 (°C)	反 應 時 間 (時)	瓦 斯 收 縮 (%)	生 成 物 (cc/m ³)	
					水	油
13	Ni + 18 % Mn	200	43,8	68,2	169	85,2
25	Ni + 12 % Mn + 3 % Cr	〃	22,7	56,5	152	79,8
26	Ni + 〃 〃 + 3 % Mo	〃	23,5	57,2	155	76,2
27	Ni + 〃 〃 + 3 % W	〃	23,2	61,3	161	98,8
28	Ni + 〃 〃 + 3 % U ₃ O ₈	〃	23,3	66,8	152	102
29	Ni + 15 % Mn + 1 % ThO ₂	〃	23,9	64,5	155	105
30	Ni + 〃 〃 + 3 % 〃	〃	22,8	80,2	206	137
31	Ni + 〃 〃 + 1 % Al ₂ O ₃	〃	23,5	76,1	198	120
32	Ni + 〃 〃 + 3 % 〃	〃	23,6	75,8	201	130
33	Ni + 〃 〃 + 5 % 〃	〃	23,6	74,3	196	121
34	Ni + 〃 〃 + 75 % 白土(赤谷)	〃	23,6	59,8	159	94,6
35	Ni + 〃 〃 + 50 % 〃 〃	〃	23,4	59,0	161	95,6
36	Ni + 〃 〃 + 25 % 〃 〃	〃	23,1	79,2	213	129
37	Ni + 〃 〃 + 25 % 白土(糸魚川)	〃	23,9	81,6	206	131
38	Ni + 〃 〃 + 25 % 白土(小戸大澤)	〃	24,3	80,2	206	129
39	Ni + 18 % Mn	〃	22,0	73,7	192	112
40	Ni + 15 % Mn	〃	23,0	78,5	196	119
41	Ni + 12 % Mn	〃	23,0	60,6	158	93,1
42	Ni + 15 % Mn + 澱粉 6 g	〃	23,5	6,3	19	3,7
43	Ni + 15 % Mn + 0,1 % Cu	〃	22,2	74,5	196	117
44	Ni + 〃 〃 + 0,5 〃	〃	23,4	73,5	182	118
45	Ni + 〃 〃 + 1,0 〃	〃	22,0	69,8	184	98,1
46	Ni + 〃 〃 + 1,5 〃	〃	20,0	58,5	107	40,7

使用瓦斯 { CO : H₂ = 1 : 2
流 速 4 litre/時

第 2 表

合成石油炭化水素の分析結果

$$D_4^{20} = 0,6994$$

(パラフィン族 94 %, ナフテン族 認め難し.)
(オレフィン族 6 %, 芳香族 認め難し.)

劃分 (°C) (初溜 20°C)	溜 出 量		D_4^{20}	n_D^{20}
	容量 %	累計 %		
20—30	1,0	1,0	0,626	1,3572
30—40	7,1	8,1		
40—50	1,2	9,3	—	1,3700
50—60	0,9	10,2	—	—
60—70	11,4	21,6	0,6600	1,3743
70—80	2,4	24,0	0,6646	1,3779
80—90	1,8	25,8	0,6735	1,3818
90—100	12,2	38,0	0,6845	1,3871
100—110	3,0	41,0	0,6902	1,3901
110—120	1,5	42,5	0,6986	1,3947
120—130	7,7	50,2	0,7039	1,3969
130—140	4,5	54,7	0,7114	1,4010
140—150	5,2	59,9	0,7165	1,4032
150—160	3,6	63,5	0,7208	1,4053
160—170	3,4	66,9	0,7265	1,4085
170—180	2,8	69,7	0,7319	1,4111
180—190	2,0	71,7	0,7372	1,4135
190—200	3,1	74,8	0,7414	1,4160
殘 留 物	19,8	94,6		
損 失 量	5,4	100,0		

立平價 1 錢 4 厘以下と見てよい。又 私が獨逸, 佛蘭西で調査して來た處では, 港での

價格が1立に就き 平價2錢5厘である。此の 安價な ガソリンと競争する事は 何れの法を以ても不可能である。其故 現在では何れの國でも 保護によつて代用燃料の使用を奨励して居る。例へば佛蘭西に於ては 現在 酒精 100 立を 340 フランで買ひ上げ、自動車用には 120 フランで拂下げて居る。此 價格はガソリンの價格から 割出されたものである。

獨逸のロイナベンチンも 關稅の保護で漸く成立つて居る。

我國としては 滿洲で頁岩油が 大規模に製造されて居り、又 海軍で石炭の液化を工業的に試験して居る様である。現在では 頁岩油工業は 勿論 不利益であるから、之を餘り大規模に行ふ必要はないと思ふ。其よりも 未だ成功して居ない方法を 完成して 工業規模の最小の工場を 平時動かして、一朝外國油の供給のない時に備へて置く必要があると思ふ。

尙 此際考へらるゝ事は 石油は 現在 洪水時代であるが、將來缺乏する時期が来る可く 其 場合には 自然價格が騰貴するから 合成燃料の工業が 經濟的に 容易になる事と、液體燃料の内でも 揮發油の需要が獨佛の例を見ても 著しく増加すべきであるから、之に 適當な合成法 例へば 一酸化炭素還元の方法等に 特別の注意を拂ふ必要があると思ふ。